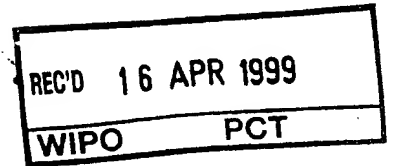


097623010

PCT/JP 99/00825  
24.02.99 EKW

日 本 国 特 許 庁  
PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application:

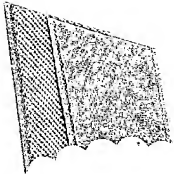
1998年 6月 1日

出 願 番 号  
Application Number:

平成10年特許願第151130号

出 願 人  
Applicant (s):

ダイキン工業株式会社



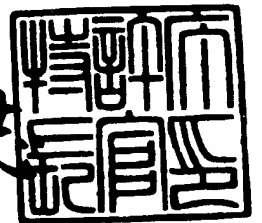
PRIORITY  
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

1999年 4月 2日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

山 佐 建 志



出証番号 出証特平11-3019566

【書類名】 特許願  
 【整理番号】 160985  
 【提出日】 平成10年 6月 1日  
 【あて先】 特許庁長官殿  
 【国際特許分類】 C09D127/12  
 【発明の名称】 フッ素ゴム加硫用水性組成物および被覆物品  
 【請求項の数】 12

---

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府摂津市西一津屋 1 番 1 号 ダイキン工業株式会社  
 淀川製作所内

【氏名】 富橋 信行

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府摂津市西一津屋 1 番 1 号 ダイキン工業株式会社  
 淀川製作所内

【氏名】 荻田 耕一郎

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府摂津市西一津屋 1 番 1 号 ダイキン工業株式会社  
 淀川製作所内

【氏名】 寺坂 清太郎

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府摂津市西一津屋 1 番 1 号 ダイキン工業株式会社  
 淀川製作所内

【氏名】 中谷 安利

【特許出願人】

【識別番号】 000002853

【住所又は居所】 大阪府大阪市北区中崎西 2 丁目 4 番 1 2 号梅田センター  
 ビル

【氏名又は名称】 ダイキン工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100062144

【弁理士】

【氏名又は名称】 青山 葆

【選任した代理人】

【識別番号】 100083356

【弁理士】

【氏名又は名称】 柴田 康夫

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 平成10年特許願第 47971号

【出願日】 平成10年 2月27日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 013262

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9717866

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 フッ素ゴム加硫用水性組成物および被覆物品

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 フッ素ゴム水性ディスパーションに塩基性ポリオール系加硫剤を配合してなるフッ素ゴム加硫用水性組成物。

【請求項 2】 塩基性ポリオール系加硫剤が、フェニル基と少なくとも 2 個の水酸基を有するポリオールと塩基性化合物との塩である請求項 1 に記載のフッ素ゴム加硫用水性組成物。

【請求項 3】 塩基性ポリオール系加硫剤が、フェニル基と少なくとも 2 個の水酸基を有するポリオールと、アンモニウム、ホスホニウム、アルカリ金属およびアルカリ土類金属からなる群から選択される少なくとも 1 種の塩基性化合物との塩である請求項 1 に記載のフッ素ゴム加硫用水性組成物。

【請求項 4】 塩基性ポリオール系加硫剤が、ヒドロキノン、ビスフェノール A、ビスフェノール AF およびレゾール型フェノール樹脂からなる群から選択される少なくとも 1 種のポリオールと、アンモニウム、ホスホニウム、アルカリ金属およびアルカリ土類金属からなる群から選択される少なくとも 1 種の塩基性化合物との塩である請求項 1 に記載のフッ素ゴム加硫用水性組成物。

【請求項 5】 前記フッ素ゴムが、ビニリデンジフルオリドとこれと共重合しうる少なくとも一種の他のフッ素含有エチレン性不飽和単量体との弾性共重合体である請求項 1 に記載のフッ素ゴム加硫用水性組成物。

【請求項 6】 さらにフッ素樹脂を配合した請求項 1 に記載のフッ素ゴム加硫用水性組成物。

【請求項 7】 フッ素樹脂が、テトラフルオロエチレン系重合体である請求項 6 に記載のフッ素ゴム加硫用水性組成物。

【請求項 8】 フッ素樹脂が、テトラフルオロエチレンとヘキサフルオロプロピレンおよび／またはパーフルオロアルキルビニルエーテルとの共重合体である請求項 6 に記載のフッ素ゴム加硫用水性組成物。

【請求項 9】 さらに末端変性パーフルオロポリエーテルを含む請求項 1 ～ 8 のいずれかに記載のフッ素ゴム加硫用水性組成物。

【請求項 10】 請求項 1～9 のいずれかに記載のフッ素ゴム加硫用水性組成物から形成した被覆層により表面の少なくとも一部が被覆された物品。

【請求項 11】 さらに該被覆層が、フッ素樹脂から成る非粘着層により被覆された請求項 10 に記載の物品。

【請求項 12】 オフィスオートメーション機器用ロールである請求項 10 または 11 に記載の物品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、フッ素ゴム加硫用水性組成物および被覆物品に関し、さらに詳しくは、含フッ素共重合体および特定のポリオール系加硫剤を含むフッ素ゴム加硫用水性組成物およびそのような組成物から形成した皮膜を有する物品に関する。

【0002】

【従来の技術】

フッ素ゴム水性塗料組成物をポリアミン系加硫剤により加硫する方法が知られている（特公昭 58-53671 号公報）。この方法により得ることのできる皮膜は、一般に機械的性質に優れるが、シール性は劣り、加えてオフィスオートメーション（OA）機器（例えば、複写機、プリンターなど）に使用されるロール表面被覆に用いた場合、弾性、耐熱性などが不充分である、という欠点を有する。また、ポリアミン系加硫剤をフッ素ゴム加硫用組成物、例えば塗料組成物に加えると、ゲル化が進行するなどの理由から、組成物の可使用時間が短くなる。それ故、2 液以上の組成物が調製され実用に供されているが、実用可能な 1 液型組成物は知られていない。

【0003】

一方、フッ素ゴムをポリオール系加硫剤により加硫する場合には、有機溶剤を含んだ 1 液型フッ素ゴム塗料組成物を調製することは可能である（PCT/J P 97/02853）。しかし、近年、VOC 規制等が厳しくなり、環境に優しい水性塗料が望まれているが、有機溶剤を含まない水性分散液としての 1 液型フッ素ゴム水性塗料組成物は知られていない。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、水性分散液として調製でき、かつ、比較的低温、短時間で高強度の加硫皮膜が得られる、可使時間の長い1液型フッ素ゴム加硫用水性組成物を提供することである。

本発明の別の目的は、従来のフッ素ゴム水性塗料組成物から形成された皮膜を有する物品、特にOA機器用ロールが有する上記のような欠点を解消したフッ素ゴム被覆物品を提供することである。

これら目的を達成するために、本発明は、フッ素ゴム水性ディスパージョンに塩基性ポリオール系加硫剤を配合してなるフッ素ゴム加硫用水性組成物、およびこの組成物から形成した被覆層により表面の少なくとも一部が被覆された物品を提供する。

【0005】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の組成物に含まれる各成分を具体的に説明する。

(A) フッ素ゴム水性ディスパージョン

フッ素ゴム水性ディスパージョンとは、弾性状含フッ素共重合体を、ポリオキシエチレン、アルキルフェニルエーテル、アルキルスルホン酸塩等の界面活性剤の存在下に、10～75重量%の濃度で水中に分散したものである。

【0006】

弾性状含フッ素共重合体とは、主鎖に $-CH_2-$ で示される繰り返し単位を含む含フッ素共重合体である。その代表例は、ビニリデンジフルオライドを含む弾性状含フッ素共重合体であり、具体例は、主鎖が以下の構造の繰り返し単位を含む共重合体である。：

$-CF_2-CH_2-$ 、 $-CH_2-CH_2-$ 、および $-CH_2-CH(CH_3)-$ から選択される少なくとも1種の繰り返し単位、並びに、 $-CF_2-CF(CF_3)-$ 、 $-CF_2-CF_2-$ 、および $-CF_2-(ORf)CF-$  (式中、Rfは炭素数1～6のフルオロアルキル基である。)から選択される少なくとも1種の繰り返し単位。

【0007】

より具体的には、ビニリデンジフルオライドとヘキサフルオロプロピレンの共重合体、ビニリデンジフルオライドとテトラフルオロエチレンとヘキサフルオロプロピレンの共重合体、エチレンとヘキサフルオロプロピレンの共重合体、テトラフルオロエチレンとプロピレンの共重合体などである。このような弾性状含フッ素共重合体は、「ダイエル」(商標)(ダイキン工業株式会社)、「バイトン・フローム」(商標)(E.I.デュポン社)、「アフラス」(商標)(旭硝子株式会社)等の商品名で市販されている。中でも、架橋性の点でビニリデンジフルオライド系共重合体が好ましい。

【0008】

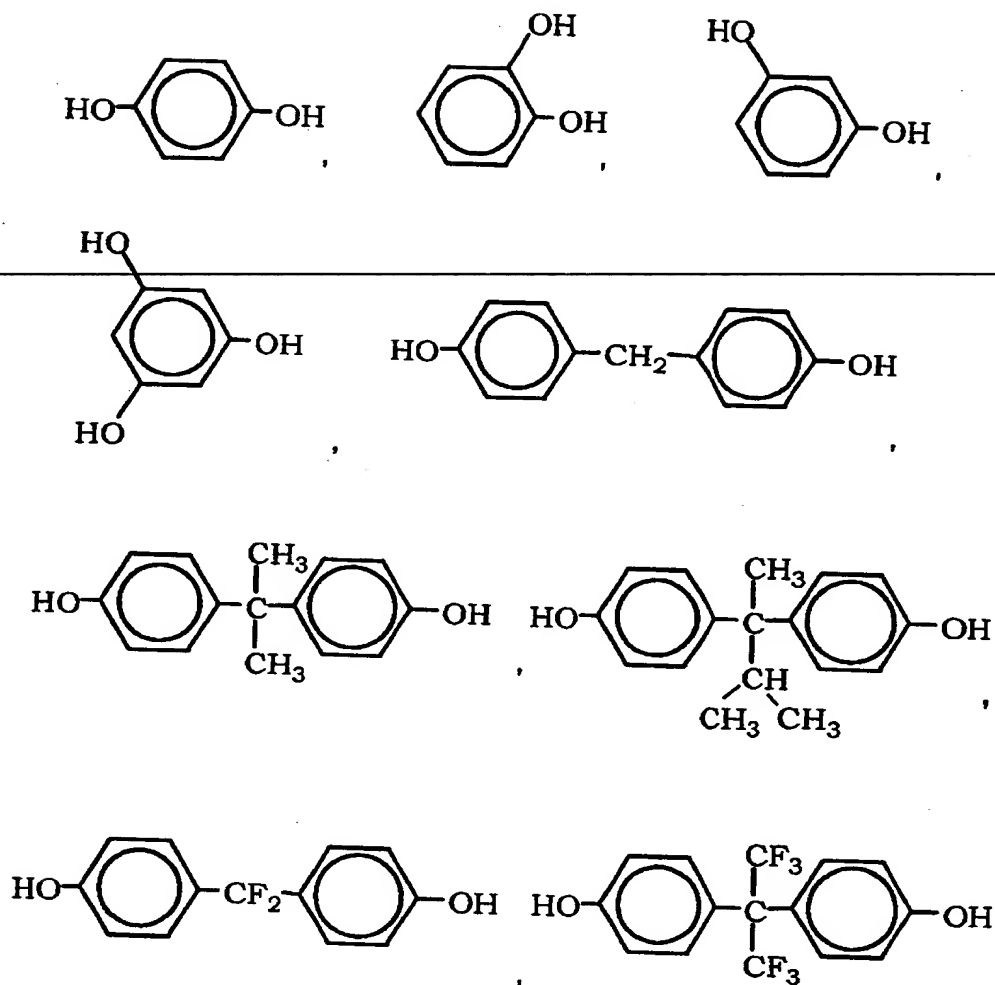
(B)塩基性ポリオール系加硫剤

本発明において塩基性ポリオール系加硫剤とは、水酸基、特にフェノール性水酸基を分子内に少なくとも2個有する化合物および高分子化合物であって、加硫性能を有するものを意味する。

【0009】

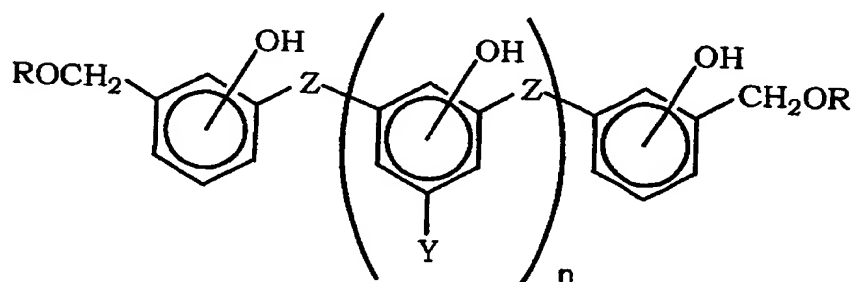
例えば、

【化 1】



等のフェノール化合物、

【化 2】



(式中、Zは $\text{CH}_2$ または $\text{CH}_2\text{OCH}_2$ 、YはH、R、 $\text{CH}_2\text{OR}$ 、ORまたはハ



ロゲン、Rは炭素数1～4のアルキル基、nは0～100の整数を表す。)

で示されるフェノール樹脂と、塩基性化合物との塩である。

【0010】

塩基性化合物としては、アンモニウム、ホスホニウム、アルカリ金属（例えば、リチウム、ナトリウム、カリウム等）、およびアルカリ土類金属（例えば、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、バリウム等）が挙げられる。

【0011】

中でも、ヒドロキノン、ビスフェノールA、ビスフェノールAF、レゾール型フェノール樹脂の塩が塗膜物性の点で好ましい。

また、加硫剤としては塩基性ポリオールと通常のポリオールとの組み合わせを用いることもできる。

【0012】

(C)加硫促進剤

本発明の組成物には、任意成分である加硫促進剤として、以下のような化合物を配合することができる。

第4級アンモニウム塩

【化3】

式： $\text{NR}_4\text{X}$ または $\text{R}_3\text{N}-\text{R}'-\text{NR}_3\cdot 2\text{X}$

(式中、Xは酸基または水酸基であり、Rは同一または相異なる炭素数1～20のアルキル基、炭素数1～20のハロゲン化アルキル基、炭素数6～20のアリール基であり、また2つ以上のRが共同で炭素環または複素環を形成してもよく、R'は炭素数2～21のアルキレン基または炭素数8～12のフェニレンジアルキレン基を表す。)

で示される第4級アンモニウム塩。

【0013】

前記酸基の例は、ハライド、サルフェート、サルファイト、ビスサルファイト、チオサルフェート、サイファイド、ポリサルファイド、ハイドロジェンサイファイド、チオシアネート、カーボネート、ビカーボネート、ナイトレート、カーボキシレート、ボレート、ホスフェート、ビホスフェート、ホスファイト、パーク

ロレート、ピフルオライド、アルセネート、フェリシアナイド、フェロシアナイド、モリブデート、セレネート、セレナイト、ウラネート、タングステート等である。

【0014】

第4級アンモニウム塩の具体例は、トリメチルベンジルアンモニウムクロライド、トリエチルベンジルアンモニウムクロライド、ジメチルデシルベンジルアンモニウムクロライド、トリエチルベンジルアンモニウムクロライド、ミリスチルベンジルジメチルアンモニウムクロライド、ドデシルトリメチルアンモニウムクロライド、ジメチルテトラデシルベンジルアンモニウムクロライド、トリメチルテトラデシルアンモニウムクロライド、ココナットトリメチルアンモニウムクロライド、ステアリルトリメチルアンモニウムクロライド、ジステアリルジメチルアンモニウムクロライド、テトラブチルアンモニウムハイドロオキサイド、1,4-フェニレンジメチレンビストリメチルアンモニウムジクロライド、1,4-フェニレンジメチレンビストリエチルアンモニウムジクロライド、エチレンビストリエチルアンモニウムジブロマイドなどのアルキルおよびアラキル第4級アンモニウム塩、8-メチル-1,8-ジアザ-ビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセニウムクロライド、8-メチル-1,8-ジアザ-ビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセニウムアイオダイド、8-メチル-1,8-ジアザ-ビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセニウムハイドロオキサイド、8-メチル-1,8-ジアザ-ビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセニウム-メチルサルフェート、8-メチル-1,8-ジアザ-ビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセニウムブロマイド、8-プロピル-1,8-ジアザ-ビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセニウムブロマイド、8-ドデシル-1,8-ジアザ-ビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセニウムクロライド、8-ドデシル-1,8-ジアザ-ビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセニウムハイドロオキサイド、8-エイコシル-1,8-ジアザ-ビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセニウムクロライド、8-テトラコシル-1,8-ジアザ-ビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセニウムクロライド、8-ベンジル-1,8-ジアザ-ビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセニウムクロライド、8-ベンジル-1,8-ジアザ-ビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセニウムハイドロオキサイド、8-フェネチル-1,8-ジアザ-ビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセニウムクロライド、8-(3-フェ

ニルプロピル) 1,8-ジアザ-ビスクロ[5.4.0]-7-ウンデセニウムクロライド等の第4級1,8-ジアザ-ビスクロ[5.4.0]-7-ウンデセニウム塩などである。

【0015】

さらに、加硫促進剤として、下記第3級アミンの無機または有機酸との第4級塩を用いることができる。

第3級アミン

【化4】

式： $\text{NR}_3$ または $\text{R}_2\text{N}-\text{R}'-\text{NR}_2$

(式中、Rは同一または相異なる炭素数1～20のアルキル基またはアルケニル基、炭素数6～20のアリール基であり、また2つ以上のRが共同で炭素環または複素環を形成してもよく、R'は炭素数2～21のアルキレン基または炭素数8～12のフェニレンジアルキレン基を表す。)

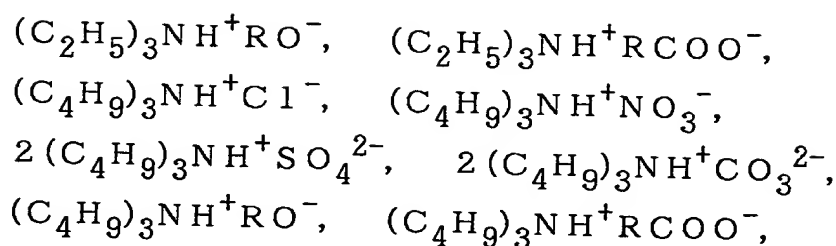
で示される第3級アミン。

【0016】

第3級アミンの具体例は、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリn-プロピルアミン、トリn-ブチルアミン、トリイソブチルアミン、メチルジエチルアミン、ジメチルエチルアミン、ジメチルn-プロピルアミン、ジメチルn-ブチルアミン、ジメチルイソブチルアミン、ジメチルイソプロピルアミン、ジメチル-sec-ブチルアミン、ジメチル-tert-ブチルアミン、トリアリルアミン、ジアリルメチルアミン、アリルジメチルアミン、ベンジルジメチルアミン、ベンジルジエチルアミン、N-アリルピペリジン、N-エチルピペリジン、N-ブチルピペリジン、N-メチルピロリジン、N-シクロヘキシルピロリジン、N-n-ブチルピロリジン、N-エチルピロリジン、N-ベンジルピロリジン、2,4,6-トリメチルピリジンなどである。

【0017】

第4級塩を形成する無機または有機酸の例として、 $\text{HCl}$ 、 $\text{HBr}$ 、 $\text{HF}$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NH}^+\text{Cl}^-$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NH}^+\text{NO}_3^-$ 、 $2(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NH}^+\text{SO}_4^{2-}$ 、 $2(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NH}^+\text{CO}_3^{2-}$ 、



(式中、Rは炭素数1～20のアルキル基またはアルケニル基、炭素数6～20のアリール基を表す。)

が挙げられる。

#### 【0018】

なお、1級または2級アミンは、ポリオール加硫以外の反応が起こるので好ましくない。また、pKa8未満のものは、加硫速度が遅いことから塗膜強度が低く、好ましくない。

#### 【0019】

本発明において、さらに保存安定性向上を目的として有機酸を添加することができる。有機酸としては、炭素数1～12の有機酸、好ましくは炭素数1～4の有機酸が用いられる。炭素数が9を越える有機酸は塗膜中に残存するので好ましくない。より好ましい有機酸は、蟻酸、酢酸、プロピオン酸等のモノカルボン酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸等のジカルボン酸である。

#### 【0020】

有機酸は、貯蔵中、組成物に含まれる含フッ素共重合体のポリオール加硫を抑制する。しかし、組成物を塗布、乾燥、焼成すると、有機酸が蒸発または熱分解され、上記塩基性化合物が加硫反応を促進するので、本発明では、有機酸も「加硫促進剤」として扱う。

#### 【0021】

本発明の組成物における各成分の配合割合は、フッ素ゴム100重量部に対し、塩基性ポリオール系加硫剤0.1～10重量部、好ましくは0.5～5重量部、加硫促進剤0～10重量部、好ましくは0.01～5重量部である。加硫促進剤の量が上記下限よりも少なくなると加硫が起こりにくくなり、一方、上限を超えると加硫制御が困難になることがある。

## 【0022】

本発明の組成物には、上記ポリオール系加硫剤および加硫促進剤に加え、フッ素ゴム組成物に通常添加される各種添化剤、例えば充填材、着色剤、受酸剤等を配合することができる。

充填材としてはカーボンブラック、ホワイトカーボン、炭酸カルシウム、硫酸バリウム等が例示でき、着色剤としては、無機顔料、複合酸化物顔料等が例示できる。

## 【0023】

受酸剤としては酸化マグネシウム、酸化鉛、酸化亜鉛、炭酸鉛、炭酸亜鉛、ハイドロタルサイト等の複塩が例示できるが、水酸化カルシウムなどの活性の高いものはゲル化を起こしやすく、好ましくない。また、前記塩基性化合物の $pK_a$ よりも小さい $pK_a$ を有する化合物が好ましい。受酸剤の $pK_a$ が大きいと、組成物がゲル化を起こしやすくなる。通常、受酸剤はその活性度に応じて含フッ素共重合体100重量部に対し、1～40重量部配合できる。

## 【0024】

さらに、本発明の組成物には、フッ素樹脂や末端変性パーフルオロポリエーテル（末端基が $-NH_2$ 、 $-CH_2OH$ 等のフッ素ゴムと反応し得る官能基であるパーフルオロポリエーテル化合物）をフッ素ゴム100重量部に対し5～900重量部の範囲で配合することにより、得られる塗膜に非粘着性を付与することができる。フッ素樹脂としては、例えばポリフッ化ビニリデン(PVdF)、エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体(ETFE)、ポリクロロトリフルオロエチレン(CTFE)、エチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体(EPA)、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体(FEP)、テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体(PFA)、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)などを用いることができる。中でも、テトラフルオロエチレン系重合体が非粘着性の点で好ましい。フッ素樹脂は、分散性の点から水性ディスパーションの形態で用いるのが好ましい。

## 【0025】

本発明の組成物は、従来の含フッ素共重合体の加硫用組成物と同様の方法で塗

布し、加硫させることができる。すなわち組成物の性状に応じてハケ塗り、スプレーコーティング、浸漬塗布、フローコーティング、ディスペンサーコーティング、スクリーンコーティング等により被塗物に塗布し、十分に乾燥させた後に150～300℃で10～120分間焼成する。

【0026】

本発明の組成物から形成した被覆層の上に、さらに表面層を形成してもよい。  
表面層は、上記フッ素樹脂および／または末端変性パーフルオロポリエーテルから常套の方法で形成することができる。

【0027】

被塗物の表面は、組成物を塗布する前に、十分脱脂、洗浄しておくのが好ましい。

被塗物と組成物との接着性を向上させるため、シラン系プライマー、シリコン系プライマー等によりプライマー層を被塗物表面に形成するのが望ましい。

また、本発明の組成物を塗布した後、さらにフッ素樹脂組成物を塗布することもできる。

【0028】

本発明の弾性状含フッ素共重合体の加硫用組成物は、水性ポリアミン加硫用組成物に比較して、1液型の水性分散液であるにもかかわらず保存安定性に優れるという特徴を有する。また、溶剤系ポリオール加硫用組成物に比較すると、含フッ素共重合体の固形分を高濃度で含むことができる。

【0029】

本発明の組成物により被覆する物品基材としては、鉄、ステンレス鋼、銅、アルミニウム、真鍮などの金属類；ガラス板、ガラス繊維の織布および不織布などのガラス製品；ポリプロピレン、ポリオキシメチレン、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリスルホン、ポリエーテルサルホン、ポリエーテルエーテルケトンなどの汎用および耐熱性樹脂の成形品および被覆物；SBR、ブチルゴム、NBR、EPDMなどの汎用ゴム、およびシリコンゴム、フッ素ゴムなどの耐熱性ゴムの成形品および被覆物；天然繊維および合成繊維の織布および不織布；などを使用することができる。

【0030】

本発明の組成物から形成される被覆は、耐熱性、耐溶剤性、潤滑性、非粘着性が要求される分野で使用でき、具体的な用途としては、複写機、プリンター、ファクシミリなどのOA機器用のロール（例えば、定着ロール、圧着ロール）および搬送ベルト；シートおよびベルト；Oリング、ダイヤフラム、耐薬品性チューブ、燃料ホース、バルブシール、化学プラント用ガスケット、エンジンガスケット等が挙げられる。

【0031】

【実施例】

以下、実施例を示し、本発明を具体的に説明する。

実施例 1

PigペーストAの調製：

充填材（MTカーボンブラック）20重量部および受酸剤（協和化学工業（株）製MA-150：主成分  $MgO$ ）3重量部を、界面活性剤（日本油脂（株）製HS-208；20%水溶液：主成分は  $C_8H_{17}-p-Ph-(OCH_2CH_2)_n-OH$ （ $n=8$ ））2重量部と共に、純水48重量部に分散させて、ペーストを調製した。これを、以下「PigペーストA」という。

【0032】

塗料組成物の調製：

フッ素ゴム（ダイキン工業（株）製ダイエルG-501AN；ビニリデンジフルオライド／テトラフルオロエチレン／ヘキサフルオロプロピレン共重合体）デイスパーションの固形分100重量部に対し、PigペーストA73重量部と増粘剤（旭電化工業（株）製アデカノールUH-140S：主成分 高分子非イオン界面活性剤）1.5重量部を加え、十分に分散させた。この水性分散液に、塩基性ポリオール系加硫剤であるビスフェノールAFナトリウム塩2.2重量部および加硫促進剤であるDBU（1,8-ジアザ-ビスクロ[5.4.0]-7-ウンデセン）オクチル酸塩（サンアプロ（株）製U-CAT SA102）0.5重量部を加え、塗料組成物を調製した。

【0033】

得られた塗料組成物について、以下の方法で安定性および塗膜物性を測定した。

安定性：

塗料をポリエチレン瓶に入れ、25℃雰囲気下で静置した。2日、7日、2週間、1ヶ月および3ヶ月後に塗料の性状を観察した。

引張特性

塗料を金属製バットに流し込み、室温で5日間、および80～100℃で2日間乾燥し、その後200℃で60分間焼成した。生成したフィルムを剥がし取ってJIS4号ダンベル形状に打ち抜き、引張速度500mm/minで引張試験を行った。

【0034】

実施例2

ビスフェノールAFナトリウム塩に代えてナトリウムキノンを用いた以外は実施例1と同じ手順を繰り返して、塗料組成物を調製した。

【0035】

実施例3

ビスフェノールAFナトリウム塩に代えてアルカリ水溶性フェノール樹脂（旭有機材工業(株)製DKK-1）を用いた以外は実施例1と同じ手順を繰り返して、塗料を調製した。

【0036】

実施例4

ダイエルG-501ANディスパージョンに代えてダイエルG-701BPディスパージョン（ダイキン工業(株)製ビニリデンジフルオライド／ヘキサフルオロプロピレン共重合体ディスパージョン）を用いた以外は実施例1と同じ手順を繰り返して、塗料を調製した。

【0037】

実施例5

ダイエルG-501ANディスパージョンに代えてダイエルG-701BPディ



スパーション（ダイキン工業（株）製ビニリデンジフルオライド／ヘキサフルオロプロピレン共重合体ディスパーション）を用い、ビスフェノール A F ナトリウム塩に代えてナトリウムキノンをを用いた以外は実施例 1 と同じ手順を繰り返して、塗料を調製した。

【0038】

実施例 6

ダイエル G-501 AN ディスパーションに代えてダイエル G-701 BP ディスパーション（ダイキン工業（株）製ビニリデンジフルオライド／ヘキサフルオロプロピレン共重合体ディスパーション）を用い、ビスフェノール A F ナトリウム塩に代えてアルカリ水溶性フェノール樹脂を用いた以外は実施例 1 と同じ手順を繰り返して、塗料を調製した。

【0039】

比較例 1

ビスフェノール A F ナトリウム塩に代えてビスフェノール A を用いた以外は実施例 1 と同じ手順を繰り返して、塗料を調製した。

【0040】

比較例 2

ポリオール系加硫剤および加硫促進剤に代えて、ポリアミン系加硫剤（油化シェル（株）製エポメート F-100）2 重量部およびシランカップリング剤（日本ユニカー（株）製 A-1100）9 重量部それぞれと、さらに純水 7.5 重量部を用いた以外は実施例 1 と同じ手順を繰り返して、塗料を調製した。

【0041】

実施例 1 ～ 6 および比較例 1 ～ 2 の塗料組成および試験結果を表 1 にまとめて示す。

【表1】

成分(重量%)	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	比較例 1	比較例 2
フッ素ゴムディスパージョン: ダイエルG-501AN ダイエルG-701BP	100	100	100	100	100	100	100	100
充填材: MT-カーボンブラック	20	20	20	20	20	20	20	20
受酸剤: MA-150	3	3	3	3	3	3	3	3
増粘剤: アデカノールUH-140S	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
ポリオール系加硫剤: ビスフェノールAF-Na塩 ナトリウムキノン DKK-1	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	---	---
ビスフェノールA	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	2.2	---
加硫促進剤: SA-102	---	---	---	---	---	---	0.5	---
ポリアミン系加硫剤: エポメートF-100	---	---	---	---	---	---	---	2
シランカップリング剤: A-1100	---	---	---	---	---	---	---	9
安定性(比静置)	7日で ゲル化	3ヶ月 異常なし	2週間で ゲル化	7日で ゲル化	3ヶ月 異常なし	3ヶ月 異常なし	直ちに ゲル化	2日で ゲル化
塗膜の100%引張応力(kgf/cm <sup>2</sup> )	13	14	20	15	12	23	---	69
塗膜の破断強度(kgf/cm <sup>2</sup> )	67	57	68	43	40	69	---	110
塗膜の破断伸び(%)	590	820	780	570	1000	740	---	240

【0042】

実施例7

実施例 3 と同様にして調製した塗料から作成した塗膜について、密着性、非粘着性および引張特性を以下のようにして測定した。

#### <密着性>

塗料を基材上にスプレーコーティングし、80～100℃で十分に乾燥させた後、200℃で60分間焼成した。

塗膜表面に、JIS K 5400-1990の8.5.2に規定された碁盤目100樹を作成し、この面に粘着テープ（ニチバン株式会社製）を十分に密着させ、直ちに引き剥がした。新しい粘着テープを用いて引き剥がしを計10回行い、残存碁目の数を数えた。

#### 【0043】

基材としては、アルミニウム板（A-1050）、ポリイミドフィルム、シリコンゴムシート、およびフッ素ゴムシートを用いた。アルミニウム板は、予めブラスト処理し、プライマーとしてシラン化合物（LORD Chemlok Y-4310；10重量%水溶液）を塗布しておいた。シリコンゴムシートにも、予めプライマーとしてGLP-103SR（ダイキン工業株式会社製：主成分 シリコン系樹脂）を塗布しておいた。

#### 【0044】

#### <非粘着性>

密着性試験の場合と同様にして作成した塗膜の表面に、純水またはn-セタンを一滴滴下し、ゴニオメータ（協和界面科学株式会社製）により、接触角を測定した。

#### <引張特性>

引張特性は、実施例 1 に記載の方法により測定した。

#### 【0045】

#### 実施例 8

実施例 6 と同様にして調製した塗料を用いる以外は実施例 7 と同様にして、塗膜の密着性、非粘着性および引張特性を測定した。

#### 【0046】

#### 比較例 3

比較例 2 の塗料を用いる以外は実施例 7 と同様にして、塗膜の密着性、非粘着性および引張特性を測定した。

【0047】

#### 比較例 4

塗料として、溶剤系ポリオール加硫フッ素ゴム塗料（ダイキン工業株式会社製ビニリデンジフルオライド／ヘキサフルオロプロピレン共重合体系塗料）を用い、密着性および非粘着性測定のための塗膜を作成するために塗料をバーコーターにより基材に塗布した以外は、実施例 7 と同様にして、塗膜の密着性、非粘着性および引張特性を測定した。

【0048】

#### 実施例 9

Pigペースト B の調製：

充填材（チタン工業株式会社製タロックス R-516L：主成分  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ）3 重量部および受酸剤（協和化学工業（株）製 MA-150）3 重量部を、界面活性剤（日本油脂（株）製 HS-208；20%水溶液）2 重量部と共に、純水 43 重量部に分散させて、ペーストを調製した。これを、以下「Pigペースト B」という。

【0049】

塗料組成物の調製：

フッ素ゴム（ダイキン工業（株）製ダイエル G-501AN；ビニリデンジフルオライド／テトラフルオロエチレン／ヘキサフルオロプロピレン共重合体）デイスパージョンの固形分 100 重量部に対し、Pigペースト B 51 重量部と増粘剤（旭電化工業（株）製アデカノール UH-140S）3.5 重量部を加え、更に FEP デイスパージョン（ダイキン工業（株）製。固形分濃度 52 重量%）192 重量部と増粘剤（日本油脂株式会社製ノニオン DS-60HN）1 重量部を加え、十分に分散させた。この水性分散液に、塩基性ポリオール系加硫剤であるアルカリ水溶性フェノール樹脂（DKK-1）2.2 重量部および加硫促進剤である DBU（1,8-ジアザ-ビスクロ[5.4.0]-7-ウンデセン）オクチル酸塩（サンアプロ（株）製 U-CAT SA102）0.5 重量部を加え、塗料組成物を調製した。

【0050】

得られた塗料から作成した塗膜について、密着性、非粘着性および引張特性を以下のようにして測定した。

＜密着性＞および＜非粘着性＞

塗料を基材上にスプレーコーティングし、80～100℃で十分に乾燥させた後、300℃で15分間焼成して塗膜を形成し、実施例7に記載した方法で密着性および非粘着性を測定した。

【0051】

＜引張特性＞

塗料をアルミ箔上にスプレーコーティングし、80～100℃で十分乾燥させた後、300℃で15分間焼成した。アルミ箔を塩酸で溶かし、得られた塗膜をJIS4号ダンベル形状に打ち抜き、引張速度500mm/minで引張試験を行った。

【0052】

実施例10

ダイエルG-501ANディスパージョンに代えてダイエルG-701BPディスパージョンを用いた以外は実施例9の手順を繰り返して、塗料組成物を調製し、塗膜の密着性、非粘着性および引張特性を測定した。

【0053】

比較例5

塗料としてFEP添加水性ポリアミン加硫フッ素ゴム塗料（ダイキン工業株式会社製ビニリデンジフルオライド／テトラフルオロエチレン／ヘキサフルオロプロピレン共重合体系塗料。フッ素ゴム対フッ素樹脂の固形分比＝1：1）を用いた実施例9の手順を繰り返して、塗料組成物を調製し、塗膜の密着性、非粘着性および引張特性を測定した。

【0054】

実施例11

実施例9で調製した塗料を基材上にスプレーコーティングし、80～100℃で十分乾燥させた後、FEP粉体塗料（ダイキン工業株式会社製）を塗装し、3

00℃で15分間焼成した。得られた塗膜の密着性と非粘着性を実施例9と同様に測定した。

【0055】

実施例9～11および比較例3～5の測定結果を表2にまとめて示す。

---

【表 2】

性 質	実施例 7	実施例 8	比較例 3	比較例 4	実施例 9	実施例 10	比較例 5	実施例 11
密着性 (基盤目試験)								
基材：アルミニウム	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100
基材：ポリイミド	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100
基材：シリコンゴム	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100
基材：フッ素ゴム	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100
非粘着性 (接触角)								
純水	95	97	93	96	105	106	104	106
n-セタン	40	44	39	41	55	55	51	55
引張特性								
100%引張応力 (kgf/cm <sup>2</sup> )	20	23	69	40	55	60	120	---
破断強度 (kgf/cm <sup>2</sup> )	68	69	110	90	85	85	140	---
破断伸び (%)	780	740	240	290	320	290	210	---

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 水性分散液として調製でき、かつ、比較的低温、短時間で高強度の加硫皮膜が得られる、可使時間の長い1液型フッ素ゴム加硫用水性組成物、および十分な弾性、耐熱性を有するフッ素ゴム被覆物品を提供する。

【解決手段】 フッ素ゴム水性ディスパーションに塩基性ポリオール系加硫剤を配合してなるフッ素ゴム加硫用水性組成物、およびこの組成物から形成した被膜を有する塗布物品。

【選択図】 なし



【書類名】 職権訂正データ  
【訂正書類】 特許願

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】 000002853

【住所又は居所】 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田セ  
ンタービル

【氏名又は名称】 ダイキン工業株式会社

【代理人】 申請人

【識別番号】 100062144

【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区城見1丁目3番7号 IMPビ  
ル 青山特許事務所

【氏名又は名称】 青山 葆

【選任した代理人】

【識別番号】 100083356

【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区城見1丁目3番7号 IMPビ  
ル 青山特許事務所

【氏名又は名称】 柴田 康夫

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000002853]

1. 変更年月日 1990年 8月22日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル  
氏 名 ダイキン工業株式会社